

JP 4-272952

(54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a vinyl chloride resin composition excellent in impact resistance and colorability with a pigment by mixing a vinyl chloride resin with a composite rubber graft copolymer prepared from a composite rubber of a specified structure.

CONSTITUTION: A vinyl chloride resin composition comprising a vinyl chloride resin and a polyorganosiloxane graft copolymer prepared by grafting a vinyl monomer onto a composite rubber having a structure derived by inseparably integrating a polyorganosiloxane rubber component obtained by simultaneously performing the emulsion polymerization of an organosiloxane or the like for the production of a polyorganosiloxane rubber and the emulsion polymerization of at least one radical-polymerizable vinyl monomer with a polyalkyl (meth) acrylate rubber component.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-272952

(43) 公開日 平成4年(1992)9月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L F A	9166-4 J		
51/04	L K Y	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-32759	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月27日	(72) 発明者	山本 直己 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	柳ヶ瀬 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	岩崎 直史 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 塩化ビニル系樹脂に特定の構造の複合ゴムを用いた複合ゴム系グラフト共重合体を配合することにより耐衝撃性に優れ、かつ顔料着色性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を得る。

【構成】 塩化ビニル系樹脂と、ポリオルガノシロキサンゴム製造のためのオルガノシロキサン等の乳化重合と、少なくとも1種のラジカル重合性ビニル単量体 (A) の乳化重合とを同時に行うことにより得られるポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分とが分離できないように一体化した構造を有する複合ゴムにビニル単量体 (B) がグラフト重合されてなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体とを含有する塩化ビニル系樹脂組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 塩化ビニル系樹脂及び、(2) オルガノシロキサンとポリオルガノシロキサンゴム用架橋剤及び所望によりポリオルガノシロキサンゴム用グラフト交叉剤との乳化重合と、少なくとも1種のラジカル重合性ビニル単量体(A)の乳化重合とを同時に行うことにより得られるポリオルガノシロキサンゴム成分1~90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分99~10重量%とが分離できないように一体化した構造を有する複合ゴムに1種以上のビニル単量体(B)がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体とを主要構成成分として含有する塩化ビニル系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた耐衝撃性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂は種々の優れた化学的性質、物理的性質を有し、かつ安価であるため合成樹脂の中でも大量に生産され広範囲に使用されている樹脂である。しかし、塩化ビニル系樹脂の成形物は衝撃に対して脆いという大きな欠点を有しているため、この欠点の克服のため多大の努力が払われ、数多くの技術改良がなされて来た。

【0003】例えばゴム状エラストマーにスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル等の単量体をグラフト重合して得られるグラフト共重合体を塩化ビニル系樹脂に混合する方法(特公昭56-22339号、同57-26536号、同60-27689号等)があり、すでに、このようなグラフト共重合体が塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤として市販されており、塩化ビニル系樹脂製品の用途拡大に大きく貢献している。

【0004】しかし、塩化ビニル系樹脂の耐衝撃性を改良するのにこれらの耐衝撃性改質剤は比較的多く配合する必要がある、そうすると塩化ビニル樹脂本来の優れた性質を損なう場合も生じるので、少ない添加量で高い耐衝撃性を発現させる塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤の開発が要請され、これに対応するものとして特開平1-279954号公報にシリコーン・アクリル複合ゴムが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シリコーン・アクリル複合ゴムを用いたグラフト共重合体は耐衝撃性の発現効果に優れるものの、顔料による着色性に劣るという欠点があり、このため用途展開が制限される現状にあり、このような欠点のない、少ない添加量で高い耐衝撃性を発現させる塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤が強く要望されている現状にある。

【0006】

2

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況に鑑み、塩化ビニル樹脂用の耐衝撃性、表面光沢及び染料・顔料による着色性に優れる耐衝撃性改質剤につき鋭意検討した結果、オルガノシロキサンの乳化重合とビニル単量体の乳化重合とを同時に行って得られるポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分とが分離できないように一体化した構造を有するポリオルガノシロキサン系複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合したものがポリオルガノシロキサンゴムに由来する優れた耐衝撃性付与効果を維持しつつこのゴムに由来する染料・顔料による着色性の悪さを改良した塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤となることを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち本発明の要旨は、(1) 塩化ビニル系樹脂及び、(2) オルガノシロキサンとポリオルガノシロキサンゴム用架橋剤(以下架橋剤(I)という)及び所望によりポリオルガノシロキサンゴム用グラフト交叉剤(以下グラフト交叉剤(I)という)との乳化重合と、少なくとも1種のラジカル重合性ビニル単量体(A)の乳化重合とを同時に行うことにより得られるポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分とが分離できないように一体化した構造を有する複合ゴムに1種以上のビニル単量体(B)がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体とを主要構成成分として含有する塩化ビニル系樹脂組成物にある。

【0008】本発明で用いられる塩化ビニル系樹脂とは塩化ビニルの単独重合体又は塩化ビニル80重量%以上と、塩化ビニルと共重合可能な他のビニル単量体20重量%以下の共重合体であり、この他のビニル単量体としては酢酸ビニル、エチレン、アクリル酸エステル、臭化ビニル等を例示できる。

【0009】又、本発明で用いる複合ゴム系グラフト共重合体とはポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分とが分離できないように一体化した構造を有する複合ゴムにビニル単量体(B)がグラフト重合されてなるものであり、このポリオルガノシロキサン系ゴム成分はオルガノシロキサンと架橋剤(I)と任意成分であるグラフト交叉剤(I)との乳化重合と少なくとも1種のラジカル重合性ビニル単量体の乳化重合を両者を混在させた状態で同時に行って得られるものである。

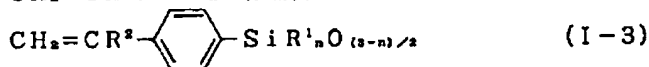
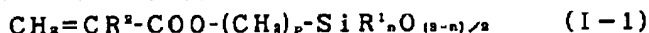
【0010】この複合ゴムはポリオルガノシロキサン系ゴム成分1~90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分99~10重量%とから構成されることが好ましく、両成分とも10~90重量%であることがより好ましい。ポリオルガノシロキサン系ゴム成分が複合ゴム中の90重量%を超えると得られる組成物からの成形品の表面外観が低下し、1重量%未満になると組成物の耐衝撃性が低下するという問題がある。

【0011】本発明で用いる複合ゴムの数平均粒径は0.08~0.6 $\mu$ mであることが好ましく、0.1~0.4 $\mu$ mの範囲にあることがより好ましい。該粒径が0.08 $\mu$ mより小さいと得られる組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、0.6 $\mu$ mより大きくなると得られる組成物の耐衝撃性が低下すると共に成形物表面の外観が悪化する傾向にある。

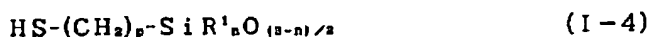
【0012】このような数平均粒径の複合ゴムを得るには乳化重合法が最適であり、本発明においては複合ゴムの1成分であるポリオルガノシロキサン系ゴム成分を乳10化重合で製造する。

【0013】上記ポリオルガノシロキサン系ゴム成分を構成する1成分であるポリオルガノシロキサンゴムはオルガノシロキサンと架橋剤(I)と、所望により任意成分であるグラフト交差剤(I)とを乳化重合することにより得られる。

【0014】オルガノシロキサンとしては3員環以上の環状オルガノシロキサンを例示でき、3~6員環のものが好ましく用いられる。好ましい環状オルガノシロキサンの具体例としてヘキサメチルシクロトリシロキサン、20オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等を例示でき、\*



又は



【0018】(各式中R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基を、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基、nは0、1又は2、pは1~6の整数を示す。)で表される単位を形成しうる化合物等が用いられる。

【0019】これらの中では式(I-1)の単位を形成しうる(メタ)アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が高いために有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。なお式(I-1)の単位を形成しうるものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。

【0020】メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイ

\*これらは単独であるいは2種以上混合して用いられる。環状オルガノシロキサンの使用量はポリオルガノシロキサンゴム中60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましい。

【0015】架橋剤(I)としては3官能性又は4官能性のシラン系架橋剤即ち、3つ又は4つのアルコキシ基を有するシラン化合物が用いられ、この具体例としてトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を例示できる。架橋剤(I)としては4官能性のものが好ましく、4官能性の架橋剤の中ではテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤(I)の使用量はポリオルガノシロキサンゴム中0.1~30重量%であることが好ましく、0.5~10重量%であることがより好ましい。

【0016】グラフト交差剤(I)とはそのシロキサン部分は重合に関与してポリオルガノシロキサンゴム中に組み込まれるがこの時反応しないでその後のグラフト重合あるいは複合ゴム調製のためのポリオルガノシロキサンゴム存在下でのポリ(メタ)アクリレートゴム用重合の際に反応する官能基を有するシロキサンであり、その具体例として、次式

【0017】

【化1】

ルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられ、これらの中では $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランをより好ましいものとして挙げるができる。

【0021】式(I-2)の単位を形成しうるものとしてはビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等を例示でき、式(I-3)の単位を形成し得るものとしては4-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン等を例示でき、式(I-4)の単位を形成しうるものとしては $\gamma$ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン等を例示できる。グラフト交差剤(I)の使用量はポリオルガノシロキサンゴム中0.1~10重量%である。

5

【0022】このオルガノシロキサン<sup>5</sup>の乳化重合を行なう際に少なくとも1種のラジカル重合性のビニル単量体(A)を共存させ、ラジカル重合開始剤を添加して作用させることによりオルガノシロキサンの乳化重合とこのビニル単量体の乳化重合を同時に行わせ、ポリオルガノシロキサンゴムとビニルポリマーを微細に分散させ、耐衝撃性を向上させると共に染料・顔料による着色性を向上させる。

【0023】ここで使用しうるビニル単量体(A)としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和有機酸、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン等の各種ビニル単量体を挙げる事ができる。

【0024】このビニル単量体(A)としては上記から選ばれる単量体と多官能性ビニル単量体との混合物であってもよい。多官能性ビニル単量体としてはエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等を例示できる。

【0025】本発明においては、ポリオルガノシロキサン系ゴムは、上記の単量体(A)とオルガノシロキサンと架橋剤(I)と所望によりグラフト交叉剤(I)を加えた混合液を、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合して乳化させ、その後昇温しオルガノシロキサンの重合を開始させると同時にラジカル重合開始剤を添加して作用させ、ビニル単量体(A)の重合を開始させることにより得ることができる。

【0026】アルキルベンゼンスルホン酸は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時にオルガノシロキサンの重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸とアルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等とを併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ましい。

【0027】ここで用いるラジカル重合開始剤は過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤、レドックス系開始剤等を用いることができ、ハイドロパーオキシド、ロンガリット、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩及び硫酸第一鉄の組み合わせからなるスルホキシレート系開始剤等のレドックス系開始剤、過硫酸カリウム等の過酸化物系開始剤等を好ましく用いることができる。

6

【0028】重合の停止はラテックスを冷却し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液で中和することにより行なうことができる。

【0029】本発明において用いる複合ゴムは上記のポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分が分離できないように一体化した構造を有するものである。

【0030】ポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴムはアルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用架橋剤(以下架橋剤(II)という)及びポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用グラフト交叉剤(以下グラフト交叉剤(II)という)を重合してなるものである。

【0031】ここで用いるアルキル(メタ)アクリレートとしては、アルキル基の炭素数が1~8である直鎖又は分岐鎖のアルキルアクリレート及びアルキル基の炭素数が6~12であるアルキルメタクリレートを示すことができ、これらの具体例としてメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート及びヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートを例示でき、これらの中では*n*-ブチルアクリレートを好ましいものとして例示できる。

【0032】架橋剤(II)としては、重合性不飽和結合を2つ以上有する(メタ)アクリレートが用いられ、具体例としてエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等を例示できる。

【0033】グラフト交叉剤(II)はポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム製造のための重合時に他の成分と共に重合してゴム中に組み込まれるがその際に少なくとも一部の重合性不飽和基が反応せずに残存し、その後のグラフト重合時にその残存した不飽和基がグラフト枝構成成分と共に重合できるような互いに反応性の異なる重合性不飽和基を2つ以上有するモノマーであり、具体例としてアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等を例示できる。アリルメタクリレートはポリアルキル(メタ)アクリレートゴム重合時に反応性の高い方の不飽和基の一部が反応して架橋結合を形成し、かつ、残りがグラフト重合時に反応してグラフト結合を形成するので架橋剤(II)とグラフト交叉剤(II)の両方の機能を果たす。

【0034】これら架橋剤(II)並びにグラフト交叉剤(II)は各々単一成分のものを用いてもよく、二種以上の成分を併用してもよい。これら架橋剤(II)及びグラフト交叉剤(II)の使用量は各々ポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分中0.1~10重量%であり、

アリルメタクリレートのみで架橋剤 (II) とグラフト交叉剤 (II) を兼ねさせる場合は0. 2~20重量%用いればよい。

【0035】ポリアルキル (メタ) アクリレート系ゴム成分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン系ゴムのラテックス中へ上記アルキル (メタ) アクリレート、架橋剤 (II) 及びグラフト交叉剤 (II) を添加し、ポリオルガノシロキサン系ゴム粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させて行えばよい。重合の進行とともにポリオルガノシロキサンゴムの架橋網目に相互に絡んだポリアルキル (メタ) アクリレート系ゴムの架橋網目が形成され、実質上分離出来ない様に一体化したポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート系ゴム成分とからなる複合ゴムのラテックスが得られる。

【0036】複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサン系ゴムの主骨格がジメチルシロキサンの繰り返し単位を有し、ポリアルキル (メタ) アクリレート系ゴム成分の主骨格が $n$ -ブチルアクリレートに由来する繰り返し単位を有するものであることが好ましい。

【0037】このようにして得た複合ゴムはビニル単量体 (B) とグラフト共重合可能であり、ポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート系ゴム成分とが強く絡み合っている (一体化している) ためにアセトンやトルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できない。この複合ゴムとしてはトルエンで90℃で12時間抽出して測定した時のゲル含量が80%以上のものであることが好ましい。

【0038】グラフト重合に用いるビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物等の各種ビニル単量体を挙げることができ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0039】複合ゴム系グラフト共重合体における上記ビニル単量体の量は、このグラフト共重合体の重量を基準にして5~70重量%であることが好ましく、10~60重量%であることがより好ましい。ビニル単量体が5重量%未満では樹脂中でのグラフト共重合体の分散が充分でなく耐衝撃性の発現が不充分となる傾向にあり、又、70重量%を超えるとゴムの含量が少なくなるので耐衝撃性発現効果が低下する傾向にある。

【0040】本発明で用いるグラフト共重合体は、上記ビニル単量体 (B) を複合ゴムのラテックスに加え、ラ

ジカル重合技術によって一段であるいは多段で重合させ、こうして得られた複合ゴム系グラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウムや硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することにより分離、回収することができる。

【0041】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物においては上述の複合ゴム系グラフト共重合体が全樹脂組成中2~40重量%の範囲で配合されていることが好ましい。2重量%未満では塩化ビニル系樹脂の衝撃強度改良効果が不充分となる傾向にあり、40重量%を超えて配合されていても耐衝撃性は良好であるが経済性に乏しくなる傾向にある。

【0042】塩化ビニル系樹脂と複合ゴム系グラフト共重合体との混合は通常の公知の混練機械によって行なわれる。このような機械としてはミキシングロール、カレンダーロール、バンバリーミキサー、押出機、ブロー成形機、インフレーション成形機等を挙げることができる。

【0043】更に本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には必要に応じて染料・顔料、安定剤、補強剤、充填剤、難燃剤等を配合することができる。

#### 【0044】

【実施例】以下の実施例により本発明を具体的に説明する。以下の記載において「部」とあるのはすべて重量部を意味する。なお、各実施例、比較例での諸物性の測定法は次の方法による。平均粒子径：ラテックスを水で希釈したものを試料液として用い、準弾性光散乱法 (MALVERN SYSTEM 4600、測定温度25℃、散乱角90°) により測定。アイゾット衝撃強度：ASTM D-256の方法による。(1/4" ノッチ付き) 測色：JIS Z-8729の方法による。(L\* a\* b\* 表色系による物体色の表示法) なお、L\* 値は15以下が良好であり、20以上では実用上、問題を生ずる場合があるとされている。グラフト重合に用いた複合ゴムのゲル含量：トルエンで90℃、12時間抽出して求めた。

#### 【0045】参考例1

複合ゴム系グラフト共重合体 (S-1) の製造：テトラエトキシシラン2部、 $\gamma$ -メタクリロイロキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン92部を混合し、シロキサン混合物94.5部を得た。この混合物にスチレン5部及びジビニルベンゼン0.5部の混合液を加えた。次にドデシルベンゼンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸钠トリウムを各々1部溶解した蒸留水200部を調製し、これに上記シロキサン・スチレン系混合物100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化させ、オルガノシロキサン/スチレン系混合ラテックスを得た。このラテックスを、コンデンサー及び攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら80

℃迄昇温し、過硫酸カリウム0.1部、水5部の水溶液を加え、5時間加熱し、次いで48時間20℃で放置した後、水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを6.9に中和し、ポリオルガノシロキサン系ゴムラテックス（以下PDMS-1という）を得た。得られたポリオルガノシロキサン系ゴムへの重合率は88.9%であり、ポリオルガノシロキサンゴムの平均粒子径は0.21 $\mu$ mであり、ラテックス中の固形分（ポリオルガノシロキサン系ゴム）の濃度は30.0%であった。

【0046】このPDMS-1を67部採取し、攪拌器を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水53部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート58.8部、アリルメタクリレート1.2部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.24部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン系ゴム粒子に浸透させた。次いで硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部及び蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合開始させ、その後内温70℃で2時間保持して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取、複合ゴムの数平均粒径を測定したところ0.29 $\mu$ mであった。又、このラテックスの一部を乾燥して固形物を得、ゲル含量を測定したところ94.1重量%であった。

\*

【表1】

参考例	2	3	4	5
グラフト共重合体名称	S-2	S-3	S-4	S-5
PDMS-1 (部)	16.7	33.4	133.7	250.7
蒸留水 (部)	150	150	0	0
ブチルアクリレート (部)	73.5	58.8	39.2	4.9
アリルメタクリレート (部)	1.5	1.2	0.8	0.1
tert-ブチルヒドロパーオキシド (部)	0.3	0.18	0.12	0.02
複合ゴムの数平均粒径 ( $\mu$ m)	0.34	0.33	0.24	0.22
複合ゴムのゲル含量 (重量%)	95.3	92.8	90.4	90.1

【0050】参考例6～9

表2に示す量のオクタメチルテトラシロキサン、テトラエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン及びビニル単量体としてスチレン、ジビニルベンゼンあるいは更にアクリロニトリルを用いた以外は参考例1と同様にしてポリオルガノシロキサン系ゴムラテックスを得、これらのゴムラテックスを用いた以外は参考例1と同様にして複合ゴムを得、更に

\*【0047】この複合ゴムラテックスに、メチルメタクリレート20部とtert-ブチルヒドロパーオキシド0.12部との混合液を15分にわたって滴下し、その後、70℃で4時間保持して複合ゴムへのグラフト重合を行なった。メチルメタクリレートの重合率は96.5%であり、グラフト共重合体の平均粒径は0.20 $\mu$ mであった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5重量%の熱水200重量部中に滴下し、凝固、分離し、水による洗浄を繰り返した後75℃で16時間乾燥し、複合ゴム系グラフト共重合体（S-1）の乾粉を92.9重量部得た。

【0048】参考例2～5

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（S-2～5）の製造：複合ゴム重合におけるPDMS-1の採取量、蒸留水の添加量、n-ブチルアクリレートとアリルメタクリレートの添加量、tert-ブチルヒドロパーオキシドの添加量を表1に記載のとおりにした以外は参考例1と同様にして複合ゴムラテックスを得、これらを用いた以外は参考例1と同様にして複合ゴムへのグラフト重合を行ない、得られたラテックスを凝固、分離、乾燥して複合ゴム系グラフト共重合体（S-2～S-5）を得た。複合ゴムの数平均粒径とゲル含量を示す。

【0049】

【表1】

同様にしてグラフト重合を行ない、複合ゴム系グラフト共重合体を得た。これらの複合ゴム合成に用いたポリオルガノシロキサン系ゴムラテックス中のポリオルガノシロキサン系ゴム成分（固形分）の濃度はいずれも30.0%であった。

【0051】

【表2】

参考例	6	7	8	9
グラフト共重合体名称	S-6	S-7	S-8	S-9
オクタメチルテトラシロキサン (部)	95.0	87.0	76.5	87.0
テトラエトキシシラン (部)	2	2	2	2
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン (部)	0.5	0.5	0.5	0.5
スチレン (部)	2	10	20	7
アクリロニトリル (部)	-	-	-	3
ジビニルベンゼン (部)	0.5	0.5	1.0	0.5

## 【0052】参考例10

ポリオルガノシロキサン系ゴムラテックス存在下での重合により複合ゴム製造にあたって蒸留水53部を加えなかった以外は参考例1と同様にして複合ゴムを得た。複合ゴムの数平均粒径は0.21 $\mu$ mであり、ゲル含量は95.8重量%であった。この複合ゴムラテックスにtert-ブチルヒドロパーオキシド0.1部とスチレン10部の混合液を70℃で20分かけて滴下し、その後70℃で2時間保持した後、tert-ブチルヒドロパーオキシド0.1部とメチルメタクリレート10部の混合液を70℃で20分かけて滴下し、その後70℃で2時間保持し、ついで参考例1と同様に凝固、分離、乾燥して複合ゴム系グラフト共重合体(S-10)の乾粉を得た。

## 【0053】参考例11

テトラエトキシシラン2部、オクタメチルテトラシロキサン97.5部及びγ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン0.5部を混合してシロキサン混合物100部を得た。次にドデシルベンゼンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを各々1部溶解した蒸留水200部を調製し、これに上記シロキサン混合物100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化させ、80℃、5時間の加熱を行った後、冷却して48時間20℃に保持し、次いで水酸化ナトリウムでpH7.0に中和し、ポリオルガノシロキサンゴムラテックスを得た。重合率は89.1%であり、数平均粒径は0.24 $\mu$ mであった。PDMS-1の代わりに同量の上記で得たポリオルガノシロキサンゴムラテックスを用いた以外は参考例1と同様にして複合ゴムラテックスを得た。複合ゴムの数平均粒径は0.30 $\mu$ mであり、ゲル含量は96.1重量%であった。この複合ゴムラテックスを用いた以外は参考例1と同様にして複合ゴム系グラフト共重合体乾粉を得た。

## 【0054】参考例12

攪拌器を備えたセパラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を溶解した蒸留水195部を入れ、これにn-ブチルアクリレート97部、アリルメタクリレート3部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.24部からなる混合液を加えて乳化させ、窒素置換後、60℃に昇温し、硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部及び蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合開始させ、その後内温70℃で2時間保持してポリブチルアクリレート系ゴムラテックスを得た。

【0055】このポリブチルアクリレート系ゴムラテックス182部と参考例1と同様にして得たPDMS-1の67部とを混合し、これを攪拌器を備えたセパラブルフラスコに入れ70℃に昇温し、これに硫酸第一鉄0.0013部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.004部、ロンガリット0.17部及び蒸留水5部の混合液を仕込み、次いでメチルメタクリレート20部とtert-ブチルヒドロパーオキシド0.1部との混合液を70℃で15分かけて滴下し、ポリオルガノシロキサン系ゴムとポリブチルアクリレート系ゴムとの混合ゴムへのグラフト共重合体S-12のラテックスを得た。メチルメタクリレートの重合率は95.8%であった。このラテックスを塩化カルシウム1.5重量%の熱水300部中に滴下し、凝固、分離、洗浄した後75℃で16時間乾燥して乾粉98部を得た。

## 【0056】実施例1~9、比較例1~3

重合度70のポリ塩化ビニル樹脂90部と参考例1~12で得たグラフト共重合体各々10部とを混合して得られた混合物100部にジブチル錫マレエート3部、ブチルステアレート1部、ステアリアルアルコール0.5部、カーボンブラック(キャボット社製、V-9)0.5部を加え、ヘンシェルミキサーで5分間混合し、1/4"角棒ダイスをつけた押出機を用いて170℃で押し出し、



1/4" 異形押し棒を作成した。この棒にVノッチを付け、アイゾット衝撃試験を行ない、表3に示す結果を得た。又、この異形押し棒の着色性を測色試験で測定し、表3に示す結果を得た。

【0057】

【表3】

	グラフト 共重合体	アイゾット衝撃 強度(kg・cm/cm)		測色 L*
		23℃	0℃	
実施例1	S-1	125	35	12.6
2	S-2	128	21	12.1
3	S-3	124	24	12.4
4	S-4	126	33	13.2
5	S-6	121	29	12.8
6	S-7	108	21	12.1
7	S-8	102	20	11.9
8	S-9	120	29	12.7
9	S-10	124	31	12.2
比較例1	S-5	85	28	22.7
2	S-11	121	30	21.4
3	S-12	32	11	23.3

【0058】表3の結果から、ポリオルガノシロキサン系ゴム成分がラジカル重合性ビニル単量体からのポリマーを含まない場合(比較例2)は、ポリオルガノシロキサゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成

分とが複合化していて、耐衝撃性に優れていてもカーボンブラックによる着色性が不良であることがわかる。又、ポリオルガノシロキサン系ゴムとポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴムとが複合化していない場合(比較例3)は衝撃強度も顔料着色性も低いことがわかる。又、複合ゴム中のポリオルガノシロキサン系ゴム成分が90重量%を超えると顔料着色性が低下することがわかる。

【0059】又、ポリオルガノシロキサン系ゴム成分中のラジカル重合性ビニル単量体はポリオルガノシロキサンと幅広い組成範囲で同時に重合させることができ、しかもこれらを用いて得られる組成物が耐衝撃性と顔料着色性に優れていることがわかる。

【0060】

【発明の効果】以上述べたように本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は耐衝撃性に優れ、しかも顔料着色性に優れるという特徴を有する。

【0061】なお、本発明の好ましい態様は下記の通りである。

1) トルエン抽出により測定した複合ゴムのゲル含量が80重量%以上である請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

2) 複合ゴムが数平均粒径0.08~0.6μmのものである請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

3) ポリオルガノシロキサン系ゴム成分を構成するポリオルガノシロキサンゴムの主骨格がジメチルシロキサンに由来する繰り返し単位を有し、ラジカル重合性ビニル単量体(A)のビニルポリマーの主成分がスチレンであり、ポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分の主骨格がn-ブチルアクリレートに由来する繰り返し単位を有する請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内